## Reactive dyes.

Patent number:

EP0126265

**Publication date:** 

1984-11-28

Inventor:

LARDON HARTMUT DR; KRUGER HEINZ DR;

SEYBOLD GUNTHER DR

**Applicant:** 

BASF AG (DE)

Classification:

- international:

C09B62/006

- european:

C09B62/006

Application number: EP19840103944 19840409

Priority number(s): DE19833313725 19830415; DE19833325371 19830714

Cited documents:



EP0053750 EP0073481

JP49133675

#### Abstract of EP0126265

1. A compound which, in the form of the free acid, corresponds to the general formula I see diagramm: EP0126265,P16,F1 where D is a sulfo-containing phenyl or naphthyl radical which may be further substituted, n is 1 or 2, R\*\*1 is hydrogen, C1 -C10 -alkyl, cycloalkyl, benzyl or a radical of the formula C2 H4 OR\*\*4, C2 H4 OC2 - H4 OR\*\*4, C3 H6 OR\*\*4 or see diagramm: EP0126265,P16,F3 R\*\*2 is a radical R\*\*1 or an unsubstituted or substituted, sulfo-free phenyl radical, R\*\*3 is hydrogen, methyl, methoxy, chlorine or sulfo and X is at least one reactive radical if n is 1 or, if n is 2, X is a group of the formula -X\*\*1 -B-X\*\*2 - where R\*\*4 is C1 -C4 -alkyl, X\*\*1 and X\*\*2 are each a reactive radical, and B is a bridge, member, with the provisos that R\*\*1 and R\*\*2 are not simultaneously H, and that X is not a radical from the vinylsulfone series when R\*\*2 is phenyl and n is 1.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



① Veröffentlichungsnummer: 0 126 265

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- Veröffentlichungstag der Patentschrift: 29.10.86
- 61) Int. Cl.4: C 09 B 62/006

Anmeldenummer: 84103944.9

Anmeldetag: 09.04.84

- (54) Reaktivfarbstoffe.
- Priorität: 15.04.83 DE 3313725 14.07.83 DE 3325371
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.11.84 Patentblatt 84/48
- Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 29.10.86 Patentblatt 86/44
- Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI
- Entgegenhaltungen: EP - A - 0 053 750 EP - A - 0 073 481

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 2, 14. Juli 1975, Seite 98, Nr. 12180k, Columbus, Ohio, USA;

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

- Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)
- Erfinder: Krüger, Heinz, Dr., Londoner Ring 4, D-6700 Ludwigshafen (DE) Erfinder: Lardon, Hartmut, Dr., Brüsseler Ring 28, D-6700 Ludwigshafen (DE) Erfinder: Seybold, Günther, Dr., Friedrich-Ebert-Strasse 14, D-6708 Neuhofen (DE)

Ш

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

15

25

35

#### Beschreibung

In der EP-A-53 750 sind Monofluortriazinreaktivfarbstoffe beschrieben, die als Diazokomponente einen sulfogruppenhaltigen Benzol- oder Naphthalinring und als Kupplungskomponente u.a. Aminophenylharnstoff aufweisen.

Die Erfindung betrifft Verbindungen, die in Form der freien Säuren der allgemeinen Formel I

$$D-N = N - NH - X$$

$$| R^1 | R^1 | CO-N | R^2$$

entsprechen, in der

- einen gegebenenfalls noch weiter substituierten, sulfogruppenhaltigen Phenyl- oder Naphthylrest,
- n die Zahlen 1 oder 2,
- R¹ Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl oder einen Rest der Formel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OR<sup>4</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OR<sup>4</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OR<sup>4</sup> oder CH-CH<sub>2</sub>OR<sup>4</sup>,

- R<sup>2</sup> ein Rest R<sup>1</sup> oder sulfogruppenfreies, gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
- R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder Sulfo und
- X für n = 1 mindestens einen reaktiven Rest und für n = 2 eine Gruppe der Formel

bedeuten, wobei

R4 C1-C4-Alkyl,

X1 und X2 reaktive Reste und

B ein Brückenglied sind, mit der Massgabe, dass nicht R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H sind und dass für R<sup>2</sup> = Phenylrest und n = 1 X kein Rest der Vinylsulfonreihe ist.

Die Phenylreste R<sup>2</sup> können beispielsweise durch Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Acetylamino oder Propionylamino substituiert sein.

Anstelle einer einzelnen Reaktivgruppe X dann auch eine Kombination aus zwei reaktiven Resten verwendet werden. Einzelne und kombinierte Reste X stammen beispielsweise von folgenden Verbindungen:

Acryloylchlorid, 3-Chlor- und 3-Brompropionylchlorid, 2,3-Dichlor- und 2,3-Dibrompropionylchlorid, Chlor- oder Bromacetylchlorid, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäure- oder -6-sulfonsäurechlorid, 2,4-Dichlorchinazolin-6- oder -7-carbonsäurechlorid, 2,4-Dichlorchinazolin-6-sulfonsäurechlorid, 2,4,6-Trichlorchinazolin-7-sulfonsäurechlorid, 1,4-Dichlorphthalazin-6-carbonsäurechlorid, 3,4,5,6-Tetrachlor- oder 3,4,5,6-Tetrafluorpyridazin, 3,6-Dichlorpyridazin-4-carbonsäurechlorid, 1-(2'-Chlorcarbonylethyl)- oder 1-(2'-Aminoethyl)-4,5-dichlorpyridaz-6-on, 1-(3'-Chlorcarbonylphenyl)- oder 1-

(4'-Chlorcarbonylphenyl)-4,5-dichlorpyridaz-6-on. 1-(3'-Aminophenyl)- oder 2-(4'-Aminophenyl)-4,5dichlorpyridaz-6-on, 1-(3'-Aminophenyl)- oder 1-(4'-Aminophenyl)-5-chlor-4-fluorpyridaz-6-on, 1-(3'-Chlorcarbonylphenyl)- oder 1-(4'-Chlorcarbonyl)-5-chlor-4-fluorpyridaz-6-on, 1-(2'-Chlorcarbonylethyl)-5-chlor-4-fluorpyridaz-6-on, 1-(2' Chlorcarbonyl)-4,5-dichlor-3-nitropyridaz-6-on, 2.4.6oder 2,4,5-Trichlorpyrimidin, 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin, 5-Methyl-, 5-Cyano- oder 5-Methylsulfonyl-2,4,6-trichlorpyrimidin, 4-Methyl-2,5,6-trichlorpyrimidin, 5-Chlorcarbonyl-2,4-dichlor- oder 6-Chlorcarbonyl-2.4-dichlorpyrimidin. 5-Chlorcarbonyl-2,4,6-trichlorpyrimidin, 2,4,6-Trifluorpyrimidin, 2,4,5,6-Tetrafluorpyrimidin, 5-Chlor-2,4,6-trifluoroder 5-Chlor-2,4-difluorpyrimidin, 5,6-Dichlor-2,4difluorpyrimidin, 5-Chlor-2,4-difluor-6-methylpyrimidin, 5-Cyano-, 5-Methyl- oder 5-Methylsulfonyl-2,4,6-trifluorpyrimidin, 2-Chlor-5-chlorcarbonyl-4methylthiazol, 2,4,6-Trichlor- oder 2,4,6-Tifluor-stiazin ode 2,4-Dichlor-6-methyl- oder -6-phenyl-striazin oder 3- oder 4-(2'-Sulfatoethylsulfonyl)-ani-

Bevorzugte Reste X stammen insbesondere von folgenden Verbindungen:

2,4,6-Trichlor- oder 2,4,6-Trifluor-s-triazin, sowie deren primären Umsetzungsprodukten mit Ammoniak, Aminen und organischen Hydroxy- und Mercaptoverbindungen, also z.B. Methanol, Ethanol, noder iso-Propanol, Phenol, Thiophenol, Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylamin, 2-Hydroxy-, 2-Methoxy-oder 2-Ethoxyethylamin, Piperidin, Morpholin, Anilin, N-Methyl- oder N-Ethylanilin, 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Methoxy- oder 2-Chloranilin, Anilin-2-, -3- oder -4-sulfonsäure, Anthranil- oder N-Methylanthranilsäure, Anilin-2,4-, -2,5- oder 3,5-disulfonsäure, 4- oder 5-Sulfonanthranilsäure, Anilin-3-phosphonsäure, 1-(2'-Aminoethyl)-4,5dichlor- oder 1-(2'-Aminoethyl)-5-chlor-4-fluor-pyridaz-6-on, 1-(3'-Aminophenyl)- oder 1-(4'-Aminophenyl)-5-chlor-4-fluorpyridaz-6-on oder 1-(3'-Aminophenyl)- oder 1-(4'-Aminophenyl)-4,5-dichlorpyridaz-6-on.

R<sup>1</sup> ist vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Cyclohexyloder Benzyl oder, wenn R<sup>2</sup> ein Phenylrest ist, Wasserstoff oder Methyl.

Als Reste X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> kommen insbesondere solche der Triazinreihe in Betracht, geeignet sind z.B.

Brückenglieder B stammen in der Regel von aliphatischen oder aromatischen Diaminen, einzelne Diamine sind beispielsweise 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Piperazin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diaminobenzol, 2,4- oder 2,6-Diaminotoluol, 1,3-Diaminobenzol-4- oder 1,4-Diaminobenzol-3-sulfonsäure, 1,3-Diamino-4,6- oder 1,4-Diamino-2,5-disulfonsäure, 2,4-Diaminotoluol-6-sulfonsäure, 2,6-Diaminotoluol-4-sulfonsäure, 3,5-

10

20

Diamino-2,4,6-trimethylbenzolsulfonsäure, 2,4-Diaminoanisol, 2,6-Diaminonaphthalin-1,5- und -4,8disulfonsaure, 1,5-Diaminonaphthalin, 4,4'-Diaminodiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyl-3-sulfonsäure, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenyl-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylether-2,2'disulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfon-4,4'-Diaminodiphenylamin-2,3'-disulfonsäure, 4,4'- und 3,3'-Diaminodiphenylharnstoff, 4,4'-Diaminodiphenoxyethan, 4,4'-Diaminodiphenoxyethan-2,2' - und -3,3' -disulfonsaure, 4,4' -Diaminodiphenylhamstoff-2,2'-disulfonsäure, 5,5'-Diaminodiphenylharnstoff-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben-3,3'-disulfonsäure, 1,2-Bis-(4'-amino-2'-sulfophenyl)-ethan.

Bevorzugte Diamine sind z.B. 1,2-, 1,3- oder 1,4- Diaminobenzol, 2,4- oder 2,6-Diaminotoluol, 2,4-Diaminotoluol-6- oder 2,6-Diaminotoluol-4-sulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-disulfonsäure oder 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure.

Sulfogruppenhaltige Phenyl- und Naphthylreste D stammen beispielsweise von folgenden Verrrbindungen: Anilin-2,4-, -2,5- oder -3,5-disulfonsäure, 6-Methyl- oder 6-Chloranilin-2,4-disulfonsäure, 4-Methyl- oder 4-Methoxyanilin-2,5-disulfonsäure, Anilin-2-, -3- oder -4-sulfonsäure sowie deren Chlor-, Methyl-, Methoxy- und Acylaminoderivaten, also beispielsweise 4-Methyl- oder 4-Methoxyanilin-2sulfonsäure 3- oder 4-Acetylaminoanilin-2-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-2-, -4-, -5-, -6- oder -7sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-, -5- und -6-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,6-, -3,7- und -5,7disulfonsaure, 2-Aminonaphthalin-1,5-, -1,7-, -3,6-, -4,8-, -5,7- oder -6,8-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-2,5,7-, -3,6,8- oder -4,6,8-trisulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,5,7-, -3,6,8- oder -4,6,8-trisulfonsäure, 5-Aminomethyl-2-aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 5-Aminomethyl-2-aminonaphthalin-1,7--disulfonsäure, 1-Sulfomethyl-2-aminonaphthalin--5-, -6- oder -7-sulfonsäure.

Bevorzugte Reste D leiten sich ab von der 2-Aminonaphthalin-3,6,8- oder -4,6,8-trisulfonsäure, Anilin-2,4- oder -2,5-disulfonsäure.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man z.B. Verbindungen der Formel

in an sich bekannter Weise mit einer Verbindungen der Formel

X-Hal

umsetzen, wobei

Hal Fluor oder vorzugswelse Chlor ist und D, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X die angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich zum Färben von hydroxylgruppenhaltigen Materialien, insbesondere Baumwolle, Zellwolle und auch Seide. Man erhält Gelbtöne mit guten Echtheiten. Hervorzuheben ist die hohe Farbstärke der Verbindungen der Formel I. Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel I, bei denen X ein Rest der Triazinreihe, D der 3,6,8-Trisulfo-2-naphthylrest und R³ Wasserstoff sind. R² ist vorzugswelse gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Phenyl oder C₁- bis C₄-Alkyl, Cyclohexyl oder Benzyl.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Anlagen über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

38,3 Teile 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfon-säure werden in 450 Teilen Eiswasser neutral gelöst, mit 35 Teilen 3,33 N-Natriumnitritlösung und 65 Teilen 5N-Salzsäure zwei Stunden bei 0° diazotiert und dann mit 23,3 Teilen N-Cyclohexyl-N'-(3-Aminophenyl)-harnstoff versetzt. Die Kupplung wird Imschwach sauren Bereich durch kontinuierliche Zugabe von 10% iger Sodalösung zuendegeführt. Nach Zugabe von 19 Teilen wässrig dispergierten Trichlortriazins wird bei 5 - 15°C und pH 6 - 7 gerührt bis keine diazotierbaren Aminogruppen mehr nachweisbar sind. Dann werden 24 Teilen 25% ige Ammoniaklösung hinzugefügt und bei 30 - 40°C zur Reaktion gebracht. Der mit Natriumchlorid abgeschiedene Farbstoff entspricht der Formel

$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

$$HO_3S$$

und färbt Baumwolle in billanten goldgelben Tönen mit sehr guten Echtheiten.

Weitere erfindungsgemässe Farbstoffe sind in Tabelle 1 aufgeführt, wobei in Spalte I die anstelle von 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure verwendete Diazokomponente, in Spalte II das anstelle von Cyanurchlorid verwendete Acylierungsmittel und in Spalte III das anstelle von Ammoniak verwendete Nucleophil aufgeführt sind. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> besitzen die angegebene Bedeutung und definieren gemäss Formel I die anstelle des N-Cyclohexyl-N'-(3-Aminophenyl)-harnstoffes verwendete Kupplungskomponente.

6

Tabelle 1

Beispiel	<u> </u>	II .	111	R¹	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
2	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	NH <sub>3</sub>	CH₃	н	н	goldgelb
3	٠	»	n	C₂H₅	»	n	»
4	n	»	»	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	»	w	»
5	»	»	α	iso-C₃H <sub>7</sub>	D	20	20
6	n	n	n	n-C <sub>4</sub> -H <sub>9</sub>	33	n	39
7	»	»	n	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	D	n	»
8	»	ю	ю	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n	»	»
9	n	n	23	СН₃	СН₃	20	» ·
10	»	n	n	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	н	×	»
				l OCH₃			
11	v	33	»	-CH <sub>2</sub>	w	»	D
12	»	»	-	»	w	13	n
13	»	»	-	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10	n	a
14	20	»	NH <sub>3</sub>	iso-C₃H <sub>7</sub>	x	СН₃	n
15	10-	Cyanurfluorid	»	СН₃	n	н	n
16	n	×	o-Toluidin	n	25	<b>3</b> 0	n
17	n	n	»	-	»	»	n
18	»	»	NH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	»	"	»
19	w	×	»	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	20	"	»
20	×	Cyanurchlorid	Anilin	CH₃	n	»	»
21	»	»	o-Toluidin	»	n	'n	»
22	70	n	N-Methylanilin	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	D	ъ	»
23	»	2-Methoxy-4,6- dichlortriazin	•	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	D	n	э
24	»	Cyanurchiorid	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH <sub>2</sub>	-	»	n	ъ
25	n	2-iso-Propoxy- 4,6-dichlortriazin	-	-CH <sub>2</sub> -	n	n	»
26	×	2,4,5,6-Tetra- chlorpyrimidin	-	CH₃	D	»	»
27	»	2-Bromacryloyl- chlorid	-	»	»	»	>>
28	»	2,3-Dichlor- chinoxalin-6-car- bonsäurechloid	•	»	»	n	n
29	α	5-Chlor-2,4,6- trifluorpyrimidin	•	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	»	×	n

265

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel			III	R¹	R²	R <sup>3</sup>	Farbton
30	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	5-Methylsulfo- nyl-2,4,6-tri- fluorpyrimidin	-	CH₃	Н	н	goldgelb
31	»	5-Chlor-2,4-di- fluor-6-methyl- pyrimidin	-	n-C₃H <sub>7</sub>	n	»	n
32	2-Aminonaphtha- lin-4,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	NH <sub>3</sub>	CH₃	»	»	39
33	2-Aminonaphtha- lin-6,8-disulfon- säure	»	W	n-C₄H <sub>9</sub>	w	»	<b>»</b>
34	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	v	4-(2'-Sulfato- ethylsulfonyl)- anilin	СН₃	»	»	35
35	n	»	»	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n	n	>>
36	»	»	n	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10	n	29
37	»	×	n	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	»	»	<b>»</b>
38	n	»	»	n-C₄H <sub>9</sub>	n	»	»
39	w	10	»	CH <sub>2</sub> —	30	n	n
40	»	»	»	$\overline{}$	»	n	39
41	»	n	3-(2'-Sulfato- ethylsulfonyl)- anilin	CH <sub>3</sub>	»	»	<b>»</b>
42	<b>»</b>	»	»	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	»	*	n
43	»	W	v	-	»	×	20
44	»	<b>»</b>	»	п-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	»	19	n
45	n	»	D)	п-С <sub>8</sub> Н <sub>17</sub>	»	79	n
46	n	»	»	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	»	>>	n
47	»	»	»	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	»	<b>39</b>	<b>x</b>
48	n	»	10	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	»	<b>»</b>	<b>x</b>
49	n	»	20	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OCH <sub>3</sub>	D	<b>»</b>	. »
50	»	»	30	-CH <sub>2</sub> -	»	»	<b>»</b>
	2-Aminonaphtha- lin-4,8-di- sulfosäure	»	. 20	CH <sub>3</sub>	»	>>	»
52	2-Aminonaphtha- lin-6,8-di- sulfosäure	»	»	n	»	»	»
53	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfosäure	Cyanurfluorid	3-(4' -Amino-6' - chlortriazinyl- amino)-anilin	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	29	»	n

Beispiel	1	11	111	R¹	R²	R³	Farbton
54	1-Aminonaphtha- lin-2,5,7-tri- sulfosäure	Cyanurchlorid	NH <sub>3</sub>	CH₃	н	н	goldgelb
55	1-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfosäure	»	4,(4'-Amino-6'- fluortriazinyl- amino)-anilin	»	»	»	n
56	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfosäure	79	1-(3'-Aminophe- nyl)-5-chlor-4- fluorpyridaz-6-on	»	n	»	»
57	n	»	»	C₂H₅	D	n	n
58	»	»	»	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	»	n	n
59	D)	<b>»</b>	»	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	w	39	»
60	n	»	»	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	»	u	zs
61	D	39	»	$\overline{}$	»	»	»
62	»	10	33	-CH <sub>2</sub> -	»	x	n
63	»	n	*	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n	n	n
64	»	»	»	CH₃	СН₃	×	α
65	n	19	1-(4'-Aminophe- nyl)-5-chlor-4- fluorpyridaz-6-on	»	Н	n	D
66	»	n	»	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n	»	n
67	n	»	n	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n	»	n
68	w	n	»	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10	10	»
69	>>	n	"	$\overline{}$	n	»	»
70	w	rs ea	35	-CH <sub>2</sub> -	15	w	»
71	»	»	n	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n	n	»
72	n	»	1-(2'-Amino- ethyl)-5-chlor-4- fluorpyridaz-6-on	CH₃	»	»	»
73	υ	1-(2'-Chlorcarbo- nylethyl)-5-chlor- 4-fluorpyridaz-6-on	•	CH₃	»	»	»
74	n	»	- 1-[2'-(3''-Amino-	$\overline{}$	»	»	»
75	»	Cyanurchlorid	phenyl)-aminocarbo nylethyl]-5-chlor- 4-fluorpyridaz-6-on	CH₃	»	»	»
76	»	n	»	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	»	20	»
77	n	n	<b>n</b>	CH <sub>2</sub> -	n	13	n

Beispiel 79

78 Teile des nach Beispiel 1 hergestellten 2-[4'-(3",6",8"-Trisulfonaphthyl-2"-azo)-3"-cyclohexylaminocarbonylaminophenylamino]-4,6-dichlortriazins, die in 1000 Teilen Wasser neutral gelöst sind, werden mit 17,2 Teilen 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2' -disulfonsäure bei 40°C und pH 7 umgesetzt, bis keine Dichlortriazinylverbindung mehr nachweisbar ist. Nach dem Aussalzen mit Natriumchlorid und der Trocknung erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle in echten goldgelben Nuancen färbt und der Formel

HN 
$$|$$
 CO-NH  $|$  HO<sub>3</sub>S  $|$  HN  $|$  CO-NH  $|$  CO-NH  $|$  CI  $|$  NH  $|$  SO<sub>3</sub>H  $|$  CO-NH  $|$  CO-NH

entspricht.

Weitere erfindungsgemässe Farbstoffe sind in Tabelle 2 aufgeführt. In Spalte I ist die anstelle von 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfosäure verwendete Diazokomponente, in Spalte II das anstelle von Cyanurchlorid verwendete Acylierungsmittel und in

Spalte III das anstelle von 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-disulfonsäure verwendete Diamin aufgeführt. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> besitzen die angegebene Bedeutung und definieren gemäss Formel I die anstelle von N-Cyclohexyl-N'-(3-aminophenyl)-harnstoff verwendete Kupplungskomponente.

Tabelle 2

Beispiel	ş	II	111	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
80	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	4,4' -Diamino- diphenyl-2,2' - disulfonsāure	CH <sub>3</sub>	н	Н	goldgelb
81	»	· »	»	C₂H₅	»	»	»
82	x	»	»	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	w	w	20
83	»	»	n	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n	»	>>
84	W	»	n	n-C <sub>4</sub> -H <sub>9</sub>	39	»	»
85	n	»	n	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	»	»	>>
86	n	»	n	-CH <sub>2</sub>	b	n	»
87	n	»	25	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<b>19</b>	»	»
88	15	×	13	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	29	»	»
89	10	×	»	-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	»	n
90 -	<b>3</b>	»	»	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н	CH <sub>3</sub>	<b>3</b> >
91	>>	»	» ·	CH₃	<b>»</b>	OCH <sub>3</sub>	»
92	»	. »	1,2-Bis-(4'-ami- no-2'-sulfophe- nyl)-ethan	»	»	н	<b>»</b>
93	33	n	39	i-C₃H <sub>7</sub>	<b>»</b>	10	20
94	n	v	»	-	»	»	. 19
95	»	ъ	4,4'-Diamino- diphenylether- 2,2'-disulfonsäur	C₂H₅ e	»	20	n
96	»	D	4,4' -Diaminodi- phenylharnstoff- 2,2' -disulfonsäur		»	<b>»</b>	»

.

### 0 126 265

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel	ŀ	IJ	111	R1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
97	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	4,4' -Diamino- diphenyl-3- sulfonsäure	-	Н	н	goldgelb
98	»	n	4,4' -Diamino- 3,3' -dimethyl- diphenyl-2,2' - disulfonsäure	i-C₃H <sub>7</sub>	»	n	b
99	w	n	4,4' -Diamino- stilben-2,2' - disulfonsäure	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>»</b>	»	n
100	n	»	Piperazin	CH <sub>3</sub>	»	20	»
101	D	n	1,2-Diamino- ethan	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	»	»	»
102	u	»	1,3-Diamino- benzol	CH₃	»	»	»
103	n	×	n	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	»	»	»
104	10	>>	1,2-Diamino- benzol	CH₃	»	»	»
105	n	w	»	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n	»	»
106	n	»	»	$\prec$	n	w	w
107	10	»	1,4-Diamino- benzol	CH <sub>3</sub>	n	»	33
108	10	19	w	C₂H₅	n	»	'n
109	D	»	2,4-Diamino toluol	$\leftarrow$	n	»	35
110	n	ω	2,6-Diamino- toluol	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	D	»	»
111	Ŋ	u	2,6-Diamino- toluol-4- sulfonsāure	w	a	u	39
112	v	19	2,4-Diamino- toluol-6- sulfonsäure	CH <sub>2</sub>	B	»	»
113	2-Aminonaphtha- lin-4,6,8-tri- sulfonsäure	19	1,5-Diamino- naphthalin	CH <sub>3</sub>	CH₃	»	ъ
114	Anilin-2,4- disulfonsäure	n	1,2-Diamino- benzol	n	н	33	33
115	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurfluorid	1,2-Diamino benzol	CH <sub>3</sub>	ъ	n	»
116	25	ъ	1,3-Diamino- propan	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<b>x</b>	»	»
117	»	n	Piperazin	-CH <sub>2</sub> -	»	»	n
118	»	Cyanurchlorid	1,4-Diamino- benzol	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	»	»	n

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel	1	il .	Ш	R¹	R <sup>2</sup>	Rз	Farbton
119	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	1,4-Diamino benzol	iso-C₃H <sub>7</sub>	н	н	goldgelb
120	»	»	»	$\overline{}$	»	»	»
121	»	_` »	w	-CH <sub>2</sub> —	<b>»</b>	n	»
122	»	ď	2,4-Diamino- benzolsulfon- säure	) <del>)</del>	»	»	n
123	»	В	2,5-Diamino- benzolsulfon- säure	»	»	»	»

#### Beispiel 124

38,3 Teile 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure werden in 450 Teilen Eiswasser neutral gelöst, mit 35 Teilen 3,33 N-Natriumnitritlösung und 65 Teilen 5N-Salzsäure zwei Stunden bei 0° diazotiert und dann mit 27,7 Teilen N-Phenyl-N' -(3-Aminophenyl)harnstoff versetzt. Die Kupplung wird im schwach sauren Bereich durch kontinuierliche Zugabe von

10%iger Sodalösung zuendegeführt. Nach Zugabe von 19 Teilen wässrig dispergierten Trichlortriazins wird bei 5-15°C und pH 6-7 gerührt bis keine diazotierbaren Aminogruppen mehr nachweisbar sind. Dann werden 24 Teile 25%ige Ammoniaklösung hinzugefügt und bei 30-40°C zur Reaktion gebracht. Der mit Natriumchlorid abgeschiedene Farbstoff entspricht der Formel

$$O_3S$$
 $O_3H$ 
 $O_3S$ 
 $O_3S$ 

und färbt Baumwolle in brillanten goldgelben Tönen mit sehr guten Echtheiten.

Weitere erfindungsgemässe Farbstoffe sind in Tabelle 3 aufgeführt, wobei Spalte I die gegebenenfalls anstelle von 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfosäure verwendete Diazokomponente, Spalte II das gegebenenfalls anstelle von Cyanurchlorid verwendete Acylierungsmittel und Spalte III das gegebenenfalls anstelle von Ammoniak verwendete Nucleophil angeben. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> definieren gemäss Formel I die Kupplungskomponente.

Tabelle 3

Beispiel	1	H	III	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
125	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	NH <sub>3</sub>	CH₃	-	н	goldgelb
126	»	»	×	н		н	n
127	»	. 15	»	н	CH₃ CI	н	»
128	»	33	. »	н	-√>-ОСН₃	н	»

17

0 120 205

18

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel	1	11	111	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
129	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	NH <sub>3</sub>	н	CH <sub>3</sub>	н	goldgelb
130	n	»	n	Н	OCH <sub>3</sub>	н	»
131	ŭ	30	ъ	н	-NH COCH3	н	<b>39</b>
132	33	35	*	н	-⟨CH₃	н	ъ
133	<b>3</b> 3	79	ъ	Н	OCH <sub>3</sub>	н	n
134	n	<b>3</b> 9	ŭ	н	CH <sub>3</sub> NH I COCH <sub>3</sub>	н	<b>33</b>
135	w	Cyanurfluorid	»	н	~	н	»
136	D	13	»	н	CH <sub>3</sub>	н	19
137	» ,	»	<b>ນ</b>	н	CH <sub>3</sub>	н	D
138	19	2-Methoxy-4,6- dichlortriazin	-	н	-	н	»
139	n	2,4,5,6-Tetra- chlorpyrimidin	-	н	»	н	»
140	n	Cyanurfluorid	N-Methylanilin	н	»	н	»
141	»	»	o-Toluidin	Н	»	н	»







Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel	<u> </u>	11	111	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
142	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	5-Chlor- 2,4,6-trifluor- pyrimidin	-	Н	-	н	goldgelb
142	»	5-Methylsulfo- nyl-2,4,6-tri- fluorpyrimidin	-	н	n	н	<b>»</b>
143	»	5-Chlor-2,4- difluor-6-me- thylpyrimidin	-	н	»	н	10
144	»	2,3-Dichlor-chin- oxalin-6-carbon- säurechlorid	-	н	»	н	*
145	»	Cyanurchlorid	1-(3' -Aminophe- nyl)-5-chlor-4- fluorpyridaz-6-on	н	15	н	35
146	»	»	1-(4' -Aminophe- nyl)-5-chlor-4- fluorpyridaz-6-on	н	15	н	33-
147	»	n	»	Н	»	CH <sub>3</sub>	<b>»</b>
148	»	»	2-Amino-4-[3' - (5''-Chlor-4''-fluorpyridaz-6''-on-1''-yl)-pro-pionyl]-amino-benzolsulfonsäure	Н	19	н	»
149	<b>3</b> 2	»	»	н	CH <sub>3</sub>	н	<b>3</b> 3
150	2-Aminonaphtha- lin-4,6,8-tri- sulfonsäure	»	NH <sub>3</sub>	н	-	н	n
151	2-Aminonaphtha- lin-4,8-di- sulfonsäure	»	»	Н	»	Н	n
152	2-Aminonaphtha- lin-6,8-di- sulfonsäure	»	ъ	н	<b>»</b>	Н	»
153	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäue	»	2-Amino-4-(4' - amino-6' -chlor- 1' ,3' ,5' -triazi- nyl)-aminoben- zolsulfonsäure	н	»	н	29
154	33	»	2-Amino-4-[4' - chlor-6'-(3'' - sulfophenyl)- amino-1',3',5' - triazinyl]- aminobenzol- sulfonsäure	н	»	н	39
155	n	Cyanurfluorid	»	н	29	н	»

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel	<u> </u>	Iŧ	111	R¹	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
156	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	2-Amino-4-(4' - amino-6-fluor- 1',3',5' -triazi- nyl)-aminoben- zolsulfonsäure	Н	-	Н	goldgelb

### Beispiel 157

72 Teile nach Beispiel 124 hergestellten 2-[4'-(3'',6'',8''-Trisulfonaphthyl-2''-azo)-3'-(phenylaminocarbonylamino)-phenylamino]-4,6-dichlortriazins, die in 1000 Teilen Wasser neutral gelöst sind, werden mit 17,2 Teilen 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-

disulfonsäure bei 40°C und pH 7 umgesetzt, bis keine Dichlortiazinylverbindung mehr nachweisbar ist. Nach dem Aussalzen mit Natriumchlorid und Trocknung erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle in echten goldgelben Nuancen färbt und der Formel

entspricht.

Weitere erfindungsgemässe Farbstoffe sind in Ta-

belle 4 aufgeführt. Spalte III gibt dabei das gegebenenfalls anstelle von 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-disulfonsäure verwendete Diamin an.

Tabelle 4

Beispiel	l	11	111	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
158	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	4,4' -Diamino- diphenyl-2,2' - disulfonsäure	н	-{	н	goldgelb
159	n	n	w	CH₃	×	н	n
160	<b>»</b>	»	ю	D CI	CH3	н	»
161	»	»	»	25	»	СНз	»
162	"	»	»	н	CH <sub>3</sub>	н	»
163	- »	æ	»	н	CH <sub>3</sub>	н	<b>v</b>
164	D)	35	ŭ	Н	OCH <sub>3</sub>	н	v







# Tabelle 4 (Fortsetzung)

Beispiel		11	111	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
165	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri sulfonsäure	Cyanurchlorid	4,4' -Diamino- diphenyl-2,2' - disulfonsäure	н	CH <sub>3</sub>	н	goldgelb
166	n	<b>»</b>	<b>3</b> 5	н	CH <sub>3</sub>	Н	»
167	>>	*	ъ	н	- <u>(</u>	н	×
168	n	70	<b>»</b>	н	Çi OCH₃	н	20
169	15	<b>39</b> -	. »	н	-CH <sub>3</sub>	н	36
170 <u>,</u>	N	33	4,4' -Diaminodi- phenylsulfon- 3,3' -disulfon- säure	н	-	Н	20
171	»	»	4,4' -Diaminodi- phenylether- 2,2' -disulfon- säure	н	»	Н	>
172	29	ø	4,4'-Diaminodi- phenylharn- stoff-2,2'-di- sulfonsäure	н	»	н	»
173	»	х	4,4' -Diaminodi- phenyl-3- sulfonsäure	н	29	н	»
174	»	v	4,4' -Diaminodi- diphenyl-3' ,3' - dicarbonsäure	Н	39	н	35
75	<b>u</b>	33	4,4' -Diamino- 3,3' -dimethyl- diphenyl-2,2' - disulfonsäure	н	. »	н	*
76	<b>3</b> 2	*	4,4' -Diamino- stilben-2,2' -di- sulfonsäure	н	39	н	<b>3</b>
77	20	39	1,4-Diamino- benzol	Н	w	н	20
78	"	19	1,3-Diamino- benzol	Н	25	н	*

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Beispiel	l	II	111	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Farbton
179	2-Aminonaphtha- lin-3,6,8-tri- sulfonsäure	Cyanurchlorid	1,2-Diamino- benzol	Н	-	Н	goldgelb
180	»	»	1,2-Diamino- cyclohexan	н	»	н	n
181	»	ŭ	2,4-Diamino- toluol	Н	n	н	»
182	»	ъ	2,6-Diamino- toluol	н	»	Н	»
183	<b>»</b>	ю	2,5-Diamino- anisol	Н	»	Н	n
184	»	v	2,4-Diamino- benzolsulfon- säure	н	>>	н	10
185	»	υ	2,5-Diamino- benzolsulfon- säure	н	**	Н	n
186	n	»	2,6-Diamino- toluol-4- sulfonsäure	н	n	н	ю
187	»	»	2,4-Diamino- toluol-6-sul- fonsäure	н	10	н	w
188	»	D	2-Chlor-3,5-di- aminobenzol- sulfonsäure	н	15	н	>>
189	»	<b>»</b>	Piperazin	н	»	н	»
190	ъ	»	1,2-Diamino- ethan	н	»	н	»
191	u	»	1,3-Diamino- propan	н	»	н	35
192	v	w	N-(2-Amino- ethyl)-piperazin	н	»	Н	»
193	»	»	Piperazin	CH₃	<b>»</b>	CH₃	n
194	15	35	1,4-Diamino- benzol	»	CH <sub>3</sub>	OCH₃	20

Beispiel 195

72 Teile nach Beispiel 124 hergestellten 2-{4'-(3'',6'',8''-Trisulfonaphthyl-2''-azo)-3'-(phenylaminocarbonylamino)-phenylamino]-4,6-dichlortriazins werden als neutrale Lösung in 800 Teilen Wasser zu einer neutralen 40°C warmen Lösung von 18,9 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure getropft, wobei durch portionsweise Zugabe von 7 Tei-

len Natriumbicabonat ein pH-Wert von 5 - 7 eingestellt wird. Sobald keine Dichlortriazinylverbindung mehr nachweisbar ist, wird auf 10 - 15°C gekühlt, mit einer feinen Suspension von 21 Teilen Cyanurchlorid in 200 Teilen Eiswasser versetzt und bei pH 6 - 7 gerührt. Nach beendeter Umsetzung werden bei 35 - 40°C 25 Teile 25%ige Ammoniaklösung zugetropft .



Das erhaltene Farbstoff entspricht der Formel

$$N = H$$
 $N = H$ 
 $N$ 

0 126 265

und lässt sich z.B. durch Sprühtrocknung der Reaktionslösung oder Aussalzen mit Natriumchlorid isolieren. Er färbt Baumwolle in echten, goldgelben Tönen.

Weitere erfindungsgemässe Farbstoffe, die gemäss Beispiel 195 erhalten wurden, sind in Tabelle 5

aufgeführt, wobei in Spalte I die im p-Aminoazofarbstoff verwendete Kupplungskomponente, in Spalte III das Im zweiten Acylierungsschritt verwendete Acylierungsmittel und in Spalte IV das gegebenenfalls anstelle von Ammonlak verwendete Nucleophil aufgeführt sind.

Tabelle 5

15

Beispiel	1	II .	III	IV	Farbton
196	N-(o-Tolyl)-N' -(3- aminophenyl)-harn- stoff	1,3-Diaminoben- zol-4-sulfonsäure	Cyanurchlorid	NH <sub>3</sub>	goldgelb
197	N-(Phenyl)-N' -(3- aminophenyl)-harn- stoff	1,4-Diaminoben- zol-2-sulfonsäure	a	»	26
198	»	2,4-Diaminotoluol- 6-sulfonsäure	»	u	39
199	n	2,4-Diaminochlor- benzol-6-sulfonsäure	»	n	25
200	»	1,3-Diamino- benzol	»	3-Aminobenzol- sulfonsäure	×
201	w	1,3-Diaminobenzol- 4-sulfonsäure	2-Methoxy-4,6- dichlortriazin	-	»
202	10	2,4-Diamino- toluol	Cyanurchlorid	3-Aminobenzol- sulfonsäure	*

#### Patentansprüche

1. Verbindungen, die in Form der frelen Säuren der allgemeinen Formel I

entsprechen, in der

 einen gegebenenfalls noch weiter substitulerten, sulfogruppenhaltigen Phenyl- oder Naphthylrest,

- n die Zahlen 1 oder 2,
- R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl oder einen Rest der Formel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OR<sup>4</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OR<sup>4</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OR<sup>4</sup> oder CH-CH<sub>2</sub>OR<sup>4</sup>,

CH₃

- R<sup>2</sup> ein Rest R<sup>1</sup> oder sulfogruppenfreies, gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
- R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder Sulfo und
- $\begin{array}{lll} X & \hbox{f\"ur } n = 1 \hbox{ mindestens einen reaktiven Rest und} \\ \hbox{f\"ur } n = 2 \hbox{ eine Gruppe der Formel} \end{array}$

bedeuten, wobei R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

55

10

15

20

25

30

45

50

55

60

X1 und X2 reaktive Reste und

- B ein Brückenglied sind, mit der Massgabe, dass nicht R¹ = R² = H sind und dass für R = Phenyl und n = 1 X kein Rest der Vinylsulfonreihe ist.
- 2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, wobei D 2,4-Disulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl oder 3,6,7-Trisulfonaphthyl-2 ist.
- 3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, wobei R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Cycloalkyl oder Benzyl ist.
- Verbindungen gemäss Anspruch 3, wobei R<sup>2</sup> Wasserstoff ist.
- Verbindungen gemäss Anspruch 1, wobei R<sup>3</sup> Wasserstoff ist.
- Verbindungen gemäss Anspruch 1, wobei X für n = 1 und R² ≠ Phenyl mindestens ein reaktiver Rest der Triazinreihe gegebenenfalls in Kombination mit einem Rest der Vinylsulfonreihe ist.
- 7. Verbindungen gemäss Anspruch 1, wobei X für n=2 ein Rest der Formel - $X^1$ -B- $X^2$  ist, in der  $X^1$  und  $X^2$  reaktive Reste der Triazinreihe und B ein Brückenglied, das von einem aliphatischen oder aromatischen Diamin stammt, sind.
- 8. Verbindungen gemäss Anspruch 1, wobei in der Formel X ein Rest der Triazinreihe, D der 3,6,8-Trisulfo-2-naphthylrest, R³ und R² Wasserstoff und R¹ der Methyl-, Ethyl-, n- oder iso-Propyl-, n-Butyl-, Cyclohexyl- oder Benzylrest sind.
- 9. Verbindungen gemäss Anspruch 1, wobei D 3,6,8-Trisulfonaphthyl-2 und R² und R³ Wasserstoff sind und X die für Anspruch 7 und R¹ die für Anspruch 8 angegebene Bedeutung haben.
- 10. Verbindungen gemäss Anspruch 1, wobei R¹ Wasserstoff oder Methyl und R² gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Phenyl sind.
- 11. Verbindungen gemäss Anspruch 1, wobei X für n = 1 mindestens ein faserreaktiver Rest der Triazin-, Pyrimidin-, Pyridazon-, Chinoxalin-, Chinazolin-, Phthalazin-, Thiazol-, Benzthiazol-, Acryl-, Halogenpropionyl- oder Halogenacetylreihe ist.

#### Claims

1. A compound which, in the form of the free acid, corresponds to the general formula I

where

- is a sulfo-containing phenyl or naphthyl radical which may be further substituted,
- n is 1 or 2,
- R<sup>1</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, cycloalkyl, benzyl or a radical of the formula C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OR<sup>4</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>-H<sub>4</sub>OR<sup>4</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OR<sup>4</sup> or CH-CH<sub>2</sub>OR<sup>4</sup>,

CH<sub>3</sub>

R<sup>2</sup> is a radical R<sup>1</sup> or an unsubstituted or substituted, sulfo-free phenyl radical,

R³ is hydrogen, methyl, methoxy, chlorine or sulfo and

X is at least one reactive radical if n is 1 or, if n is 2, X is a group of the formula

where

R4 is C1-C4-alkyl,

X1 and X2 are each a reactive radical, and

B is a bridge, member, with the provisos that R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are not simultaneously H, and that X is not a radical from the vinylsulfone series when R<sup>2</sup> is phenyl and n is 1.

2. A compound as claimed in claim 1, wherein D is 2,4-disulfophenyl, 2,5-disulfophenyl or 3,6,7-trisulfonaphth-2-yl.

3. A compound as claimed in claim 1, wherein  $R^1$  is  $C_1$ - $C_4$ -alkyl, cycloalkyl or benzyl.

4. A compound as claimed in claim 3, wherein R<sup>2</sup> is hydrogen.

5. A compound as claimed in claim 1, wherein  $\mathbb{R}^3$  is hydrogen.

6. A compound as claimed in claim 1, wherein, if n is 1 and R² is not phenyl, X is at least one reactive radical from the triazine series, optionally in combination with a radical from the vinylsulfone series.

7. A compound as claimed in claim 1, wherein, if n is 2, X is a radical of the formula -X¹-B-X², where X¹ and X² are each a reactive radical from the triazine series and B is a bridge member which is derived from an aliphatic or aromatic diamine.

8. A compound as claimed in claim 1, wherein, in the formula, X is a radical from the triazine series, D is 3,6,8-trisulfonaphth-2-yl, R<sup>3</sup> and R<sup>2</sup> are each hydrogen, and R<sup>1</sup> is methyl, ethyl, n- or iso-propyl, n-butyl, cyclohexyl or benzyl.

A compound as claimed in claim 1, wherein D is 3,6,8-trisulfonaphth-2-yl, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each hydrogen, X has the meaning given in claim 7, and R<sup>1</sup> has the meanings given in claim 8.

10. A compound as claimed in claim 1, wherein  $R^1$  is hydrogen or methyl, and  $R^2$  is phenyl which is unsubstituted by methyl, methoxy or chlorine.

11. A compound as claimed in claim 1, wherein, if n is 1, X is at least one fiber-reactive radical from the triazine, pyrimidine, pyridazone, quinoxaline, quinazoline, phthalazine, thiazole, benzothlazole, acrylyl, halopropionyl or haloacetyl series.

#### Revendications

1. Composés qui, sous la forme des acides libres, répondent à la formule générale l

dans laquelle

- D est un racidal phényle ou naphthyle contenant des groupements sulfo et présentant éventuellement d'autres substitutions,
- n est le nombre 1 ou 2.
- R¹ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₁o, cycloalkyle, benzyle ou un groupement de formule C₂H₄OR⁴, C₂H₄OC₂H₄OR⁴, C₃H<sub>6</sub>OR⁴ ou CH-CH₂OR⁴,

I CH₃

R<sup>2</sup> est un radical R<sup>1</sup> ou un radical phényle éventuellement substitué, dépourvu de groupement sulfo, R<sup>3</sup> est un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, méthoxy, un atome de chlore ou un groupement sulfo et

 X pour n = 1, est au moins un radical réactif et pour n = 2, est un groupement de formule

-X1-B-X2-

R4 étant un radical alkyle en C1 à C4.

- X1 et X2 étant des radicaux réactifs et
- B étant un maillon de pontage, avec cette condition que  $R^1 \neq R^2 \neq H$  et que pour  $R^2 = phényle et n = 1, X n'est pas un radical de la série vinylsulfonique.$
- 2. Composés selon la revendication 1, dans lesquels D est un groupement 2,4-disulfophényle, 2,5-disulfophényle ou 3,6,7-trisulfonaphtyle-2.
- Composés selon la revendication 1, dans lesquels R¹ est un radical alkyle en C₁ à C₄, cyclohexyle ou benzyle.
- 4. Composés selon la revendication 3, dans lesquels R<sup>2</sup> est un atome d'hydrogène.

- Composés selon la revendication 1, dans lesquels R<sup>3</sup> est un atome d'hydrogène.
- 6. Composés selon la revendication 1, dans lesquels X pour n=1 et  $R^2 \neq phényle$ , est au moins un radical réactif de la série triazinique, éventuellement en combinaison avec un radical de la série vinyIsulfonique.
- 7. Composés selon la revendication 1, dans lesquels X, pour n=2, est un radical de formule  $-X^1$ -B- $X^2$ , dans laquelle  $X^1$  et  $X^2$  sont des radicaux réactifs de la série triazinique et Best un maillon de pontage, qui dérive d'une diamine aliphatique ou aromatique.
- 8. Composés selon la revendication 1, dans la formule desquels X est un radical de la série triazinique, D est le radical 3,6,8-trisulfo-2-naphtyle, R³ et R² sont des atomes d'hydrogène et R¹ est le radical méthyle, éthyle, n- ou iso-propyle, n-butyle, cyclohexyle ou benzyle.
- 9. Composés selon la revendication 1, dans lesquels D est le radical 3,6,8-trisulfonaphtyle-2, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont des atomes H, X a les significations données dans la revendication 7 et R<sup>1</sup> des significations données dans la revendication 8.
- 10. Composés selon la revendication 1, dans lesquels R¹ est un atome d'hydrogène ou le radical méthyle et R² est un radical phényle éventuellement substitué par un radical méthyle, méthoxy ou un atome de chlore.
- 11. Composés selon la revendication 1, dans lesquels X pour n = 1 est au moins un radical réactif avec les fibres, de la série des triazines, des pyrimidines, des pyridazones, des quinoxalines, des quinazolines, des phtalazines, des thiazoles, des benzothiazoles, ou des séries acrylique, halogénopropionique ou halogéno-acétylique.

60

40

45